

4,7-dijodo-1,10-fenantrolina oraz sposób jej otrzymywania

Przedmiotem wynalazku jest 4,7-dijodo-1,10-fenantrolina przedstawiona wzorem 1 oraz sposób jej otrzymywania.

Fenantrolina i jej pochodne to jedna z najważniejszych grup ligandów kompleksujących przede wszystkim metale przejściowe. Obojętne i kationowe kompleksy metali na różnych stopniach utlenienia z tą grupą ligandów, na przykład kompleksy Fe(II i III), Ru(II i III), Ir(I i II), Re(I)... i tysiące innych są ważne w różnych obszarach chemii koordynacyjnej, metaloorganicznej, katalizy homogenicznej optoelektroniki, farmacji i innych działach nauki i technologii.

Znane są, w tym handlowo dostępne, 4,7-, 2,6- i 2,9-dichloro- oraz dibromofenantroliny a także 2,9- oraz 2,6-dijodofenantroliny. Natomiast będąca przedmiotem niniejszego wynalazku 4,7-dijodofenantrolina nie została jak dotąd opisana w dostępnej literaturze. Jak wiadomo, halogeno- i dihalogenofenantroliny są wykorzystywane w reakcjach sprzęgania, aminowania, alkoksylowania, których celem jest wprowadzenie do struktury fenantroliny różnego rodzaju grup funkcyjnych (na przykład alkilowych, arylowych, aryloetylowych, dialkiloaminowych, alkoksylowych). I tak 4,7-dibromofenantrolina została poddana reakcji sprzęgania Stillego z odpowiednio funkcjonalizowanymi pochodnymi tiofenu, co pozwoliło otrzymać dendrymeryczne pochodne użyteczne dla technologii OLED [S. Deng, S. Sriwichai, P. Taranekar, G. Krueger, J.W. Mays, R. C. Advincula, „Modular peripheral functionalization of thiophene dendrons and dendrimers”, Chem. Commun., 2011, 47, 8805–8807]. Z kolei 2,9-dijodofenantrolinę poddano reakcji sprzęgania z pochodnymi tiofenu otrzymując makrocykle i katenany zawierające motywy tiofenowe i fenantrolinowe [G. Götz, X. Zhu, A. Mishra, J.-L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, "p-Conjugated [2]Catenanes Based on Oligothiophenes and Phenanthrolines: Efficient Synthesis and Electronic Properties", Chem. A Eur. J., 2015, 21, 7193-7210]. 2,9-dijodofenantrolinę sprzęgano również efektywnie metodą Negishi z odpowiednio funkcjonalizowanymi oligo-dibutyliotiofenami otrzymując produkty z wysokimi wydajnościami [M. Ammann, P. Bäuerle, "Synthesis and electronic properties of series of oligothiophene-[1,10]phenanthrolines", Org. Biomol. Chem., 2005, 3, 4143-4152]. Dzięki temu - tzn. dzięki modyfikacjom struktury możliwe jest modyfikowanie właściwości koordynacyjnych fenantroliny i tym samym wręcz strojenie właściwości kompleksów metali ze zmodyfikowanymi ligandami, na przykład ich właściwości emisyjnych.

Szczególą rolę odgrywają pochodne fenantroliny zawierające podstawniki (elektronodonorowe lub akceptorowe, na przykład dialkylaminowe, diaryloaminowe, aryloetylowe, aryłowe) w pozycjach 4 i 7 - czyli naprzeciwko atomów azotu. Elektronowy wpływ podstawników w tych pozycjach na właściwości kompleksujące liganda jest bowiem największy, przy braku zawady sterycznej. Synteza takich pochodnych jest możliwa poprzez pochodne dichloro lub dibromo - szereg przykładów funkcjonalizacji układu fenantrolinowego można znaleźć w literaturze. Jak wspomniano, do funkcjonalizacji fenantroliny w pozycjach 4 i 7 można stosować dichloro- i dibromopochodne. Jednakże

najlepszym spośród związków wyjściowych byłaby nieznana jak dotąd pochodna diiodo - ogólnie bowiem wiadomo, że reaktywność halogenoarenów i halogenoheteroarenów w reakcjach sprzęgania (np. Sonogashiry) maleje znacząco od jodo (najaktywniejsze) do chloro (mało reaktywne) [R. Chinchilla, C. Najera, „The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry”, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3, 874-922]. Co ważne, reakcje z jodo- i diiodoarenami i heteroarenami zachodzą łatwiej, z większymi wydajnościami i nie wymagają specjalnych układów katalitycznych - co jest ogólnie znane dla wielu układów karbo- i heterocyklicznych. Opracowanie efektywnej metody syntezy 4,7-dijodofenantroliny stworzyłoby niewątpliwie nowe możliwości w zakresie funkcjonalizacji układu fenantroliny w pozycjach 4 i 7 - szczególnie w reakcjach sprzęgania typu Sonogashiry, Stillego czy też Suzuki-Miaury.

Wychodząc naprzeciw tym oczekiwaniom opracowano prostą, efektywną metodę syntezy 4,7-dijodofenantroliny z 4,7-dichlorofenantroliny. Jako podstawę wykorzystano procedurę opisaną w literaturze dla otrzymywania 2,9-dijodofenantroliny znacznie ją modyfikując i dostosowując do wymagań syntezy pochodnej podstawionej w pozycjach 4 i 7. 2,9-dijodofenantrolinę otrzymuje się dwuetapowo - z 2,9-dichlorofenantroliny. Wpierw w wyniku ogrzewania dichloropochodnej z mieszaniną jodku sodu i kwasu jodowodorowego powstaje diiodowodorek 2,9-dijodofenantroliny. Zachodzi wówczas wymiana obu atomów chloru na atomy jodu - jest to stosunkowo łatwe ze względu na bliskość silnie elektroujemnego atomu azotu. Atom azotu aktywuje silnie sąsiedni atom węgla na atak nukleofilowy - stąd łatwość wymiany. Podobnie rzecz się ma na przykład z pirydyną - pozycja dwa jest silnie aktywowana i wymiana chloru na jod zachodzi łatwo. W drugim etapie otrzymany diiodowodorek jest przekształcany w finalny produkt, to jest 2,9-dijodofenantrolinę w reakcji z wodnym roztworem amoniaku [M. Ammann, P. Bäuerle, "Synthesis and electronic properties of series of oligothiophene-[1,10]phenanthrolines", *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, 4143-4152; A.P. Krapcho, S. Sparapani, "Facile Acidic Hydrolysis and Displacement Reactions of 2-Chloro and 2,9-Dichloro-1,10-phenanthroline, *J. Heterocyclic Chem.*, 2008, 45, 1167-1170]. Jednakże w przypadku pochodnej 4,7-dipodstawionej atomy chloru w pozycjach 4 i 7 są oddalone od atomu azotu, dlatego też wymiana (na jod) nie zachodzi tak łatwo. Należało zatem opracować warunki reakcji wymiany obu atomów (temperaturę i czas reakcji, proporcje molowe reagentów, to jest pochodnej dichloro, jodowodoru i ewentualnie dodatku jodku sodu bądź potasu). Badania potwierdziły, iż rzeczywiście 4,7-dichlorofenantrolina ulega znacznie trudniej przekształceniu w pochodną 4,7-dijodo: wymagana była znacznie wyższa temperatura i dłuższy czas reakcji. Ponadto, ponieważ w pierwszym etapie powstaje diiodowodorek diiodofenantroliny, koniecznym było opracowanie procedury przekształcenia diiodowodorku diiodofenantroliny w samą diiodofenantrolinę. Zastosowany inny wariant niż ten opisany dla pochodnej 2,9, a mianowicie wodny roztwór amoniaku zastąpiono wodnym roztworem wodorotlenku sodu z dodatkiem czwartorzędowej soli amoniowej lub (co było szczególnie korzystne) czwartorzędowego wodorotlenku amoniowego. Zakres badań, który został zrealizowany w trakcie opracowywania niniejszego wynalazku, analiz i wniosków z nich płynących przekonują, że rozwiązania nie można uznać za oczywiste w świetle dotychczasowego stanu techniki.

Istotę wynalazku stanowi 4,7-dijodo-1,10-fenantrolina przedstawiona wzorem 1.

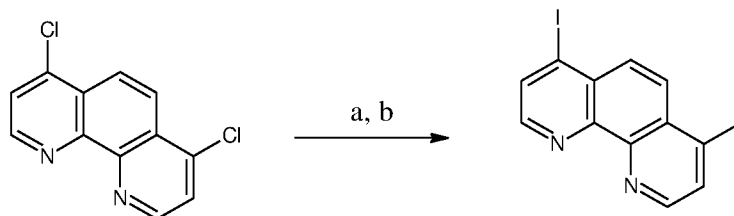
Istotę wynalazku stanowi również sposób otrzymywania nieopisanej jak dotąd 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny przedstawionej wzorem 1, który polega na tym, że przeprowadza się proces wymiany dwóch atomów chloru w 4,7-dichloro-1,10-fenantrolinie na dwa atomy jodu. Proces ten charakteryzuje się tym, że w reaktorze umieszcza się, w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie w podanej kolejności, jodek potasu, następnie co najmniej 20%-owy, korzystnie 57%-owy wodny roztwór kwasu jodowodorowego oraz co najmniej 20%-owy, korzystnie 50%-owy wodny roztwór kwasu fosforowego(I) (H_3PO_2), po czym dodaje się 4,7-dichloro-1,10-fenantrolinę, a wymienione reagenty miesza się, przy czym na 1 mol 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny stosuje się od 2 do 20, korzystnie 4 mole jodku potasu, od 10 do 100, korzystnie 30 moli kwasu jodowodorowego w postaci wodnego roztworu, oraz od 2 do 20, korzystnie 4 mole H_3PO_2 w postaci wodnego roztworu, a dalej całość ogrzewa się w dowolny sposób, korzystnie pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze od 80 do 140°C, korzystnie 120°C, w czasie co najmniej 4, korzystnie 12 godzin, w atmosferze gazu obojętnego. Po zakończeniu ogrzewania ochładza się mieszaninę poreakcyjną w dowolny sposób do temperatury od 10 do 40°C, korzystnie pozostawia do ochłodzenia do temperatury otoczenia, a wydzielony osad diiodowodorku diiodofenantroliny odsącza się w typowy sposób, korzystnie na filtrze ze spiekem szklanym, pod zmniejszonym ciśnieniem, dalej przemywa się odsączony osad w znany sposób, na przykład na spieku kilka, korzystnie dwa razy etanolem lub izopropanolem lub najkorzystniej metanolem, porcjami po od 100 do 10000 ml, korzystnie po 1000 ml w przeliczeniu na 1 mol użytego do reakcji substratu to jest 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodorku umieszcza się następnie w reaktorze zawierającym od 15 do 150, korzystnie 50 moli NaOH w postaci co najmniej 10%-owego, korzystnie 50%-owego, wodnego roztworu, oraz od 2 000 do 20 000 ml, korzystnie 10 000 ml dichlorometanu, przy czym podane ilości NaOH i dichlorometanu odnoszą się do 1 mola substratu użytego do reakcji, po czym dodaje się jeszcze - w przeliczeniu na 1 mol substratu - od 0,01 do 0,5 mola, korzystnie 0,05 mola, chlorku tetrabutylamoniowego lub wodorosiarczaniu tetrabutylamoniowego lub najkorzystniej wodorotlenku tetrabutylamoniowego w postaci wodnego roztworu o stężeniu co najmniej 5%, korzystnie 40% masowych, a powstałą mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie, w temperaturze od 10 do 60°C, korzystnie w temperaturze pokojowej, w czasie nie krótszym niż 10 minut, korzystnie w czasie 30 minut, wymaganym do całkowitego przereagowania zawiesiny diiodowodorku. Następnie po wyłączeniu mieszadła, z powstałych dwóch warstw, oddziela się warstwę organiczną w dowolny sposób, korzystnie za pomocą rozdzielacza, następnie przemywa wodą kilkakrotnie, korzystnie trzykrotnie, porcjami po co najmniej 250 ml, korzystnie po 1000 ml i suszy za pomocą środka suszącego, korzystnie bezwodnego siarczany sodu (Na_2SO_4), użytego w ilości co najmniej 50g, przy czym podane powyżej ilości wody do przemywania oraz środka suszącego odniesiono do 1 mola substratu. W kolejnym etapie z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje w dowolny sposób, korzystnie za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej a pozostałość przemywa się co najmniej jednokrotnie, korzystnie dwukrotnie, na filtrze, korzystnie na filtrze ze spiekem szklanym - w pierw etanolem lub izopropanolem lub najkorzystniej metanolem a następnie

niskowrzącym ciekłym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną ciekłych, nasyconych, niskowrzących węglowodorów, korzystnie heksanem lub heptanem lub eterem naftowym, przy czym stosuje się do pięciu objętości rozpuszczalnika do przemywania w stosunku do objętości osadu, korzystnie objętość rozpuszczalnika równą objętości osadu. Za każdym razem, to jest po przemyciu metanolem, etanolem lub izopropanolem, a następnie niskowrzącym ciekłym, nasyconym węglowodorem lub mieszaniną ciekłych, nasyconych, niskowrzących węglowodorów, odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem w typowy sposób i finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 50 mmHg, korzystnie pod ciśnieniem niższym niż 10 mm Hg, w temperaturze od 20 do 100°C, korzystnie w temperaturze do 80°C, przez co najmniej 1 godzinę, korzystnie przez 8 godzin, otrzymując w ten sposób 4,7-dijodo-1,10-fenantrolinę, o czystości > 98%, w postaci białego ciała stałego, z wydajnością do 65%.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się argon.

Sposób otrzymywania 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony na podstawie poniższych przykładów oraz na schemacie ogólnym reakcji (Schemat 1), gdzie **a** oznacza reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji, to jest jodek potasu, kwas jodowodorowy i kwas fosforowy(I) (H_3PO_2), 80-140°C, co najmniej 4 godziny, natomiast **b** oznacza NaOH oraz wodorotlenek tetrabutylamoniowy lub wodorosiarczan tetrabutylamoniowy lub chlorek tetrabutylamoniowy, 10-60°C, co najmniej 10 minut.

Przykład 1



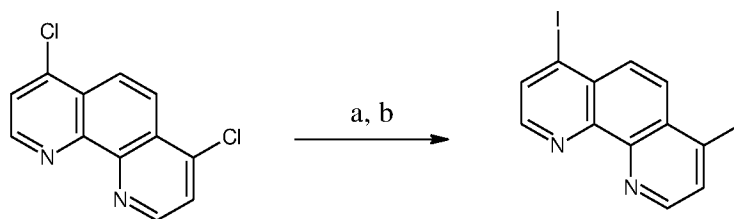
a = KI + HI + H_3PO_2 , 120°C, 12h; b) NaOH, $[Bu_4N]OH$, temp. pokojowa, 0,5h

W reaktorze, w atmosferze argonu, umieszcza się 5,65g (34 mmol) jodku potasu, 30 ml (669 mmol) 57% wodnego roztworu kwasu jodowodorowego oraz 3,75 ml (35 mmol) kwasu fosforowego(I) (H_3PO_2) w postaci 50%-owego wodnego roztworu i dodaje się 3,3g (13,3 mmol) 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość miesza się, a następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze 120°C, w czasie 12 godzin, w atmosferze argonu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury otoczenia, a wydzielony, czerwony osad diiodowodorku diiodofenantroliny odsącza się na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad przemywa się na spieku dwa razy metanolem (porcjami po 10 ml) przy czym osad zmienia barwę na żółtą. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodorku umieszcza się następnie w kolbie zawierającej 25 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH (tj. 0,21 moli NaOH) oraz 25 ml dichlorometanu. Dodaje się jeszcze 0,5 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku

tetrabutylamoniowego (0,78 mmol) i intensywnie miesza powstałą mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Po tym czasie zawiesina diiodowodoru znika całkowicie - po wyłączeniu mieszadła powstają dwie warstwy. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, następnie trzykrotnie przemywa wodą (po 25 ml) i suszy za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 (5g). Z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemywa się na filtrze ze spiekim szklanym - w pierwszej 10 ml metanolu a następnie 10 ml heksanu. Po pierwszym a następnie po drugim przemyciu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem. Finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 10 mmHg, w temperaturze 60-80°C, przez 8 godzin. Otrzymuje się w ten sposób 2,5 grama 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny, o czystości > 98%, w postaci białego ciała stałego. Wydajność: 60%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.730 (d, $J = 4.69$ Hz, 2H), 8.304 – 8.168 (m, 2H), 8.066 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3). HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2$ [MH^+] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2770.

Przykład 2



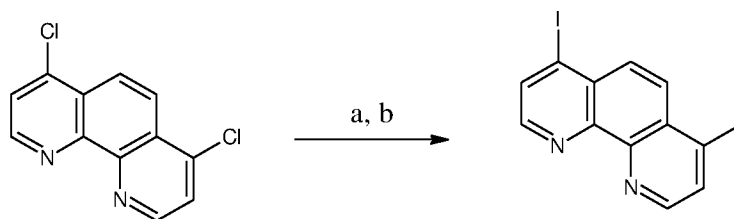
a = $\text{KI} + \text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2$, 120 °C, 12h; b) NaOH , $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$, temp. pokojowa, 0,5h

W reaktorze, w atmosferze argonu, umieszcza się 8,84g (53,2 mmol) jodku potasu, 17,9 ml (399 mmol) 57%-owego wodnego roztworu kwasu jodowodorowego oraz 5,76 ml (53,2 mmol) kwasu fosforowego(I) (H_3PO_2) w postaci 50%-owego wodnego roztworu i dodaje się 3,3g (13,3 mmol) 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość miesza się, a następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze 120°C, w czasie 12 godzin, w atmosferze argonu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury otoczenia, a wydzielony, czerwony osad diiodowodoru diiodofenantroliny odsącza się na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad przemywa się na spieku dwa razy metanolem (porcjami po 15 ml) przy czym osad zmienia barwę na żółtą. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodoru umieszcza się następnie w kolbie zawierającej 75 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH (tj. 665 mmoli NaOH) oraz 130 ml dichlorometanu. Dodaje się jeszcze 0,43 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku tetrabutylamoniowego (0,665 mmoli) i intensywnie miesza powstałą mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Po tym czasie zawiesina diiodowodoru znika całkowicie - po wyłączeniu mieszadła powstają dwie warstwy. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, następnie trzykrotnie przemywa wodą (po 15 ml) i suszy za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 (5g). Z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemywa się na filtrze ze spiekim

szklanym - w pierwszym 10 ml metanolu a następnie 10 ml heksanu. Po pierwszym a następnie po drugim przemyciu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem. Finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 10 mmHg, w temperaturze 60-80°C, przez 8 godzin. Otrzymuje się w ten sposób 2,5 grama 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny, o czystości > 98%, w postaci białego ciała stałego. Wydajność: 65%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.730 (d, $J = 4.69$ Hz, 2H), 8.304 – 8.168 (m, 2H), 8.066 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3). HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2$ [MH^+] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2770.

Przykład 3

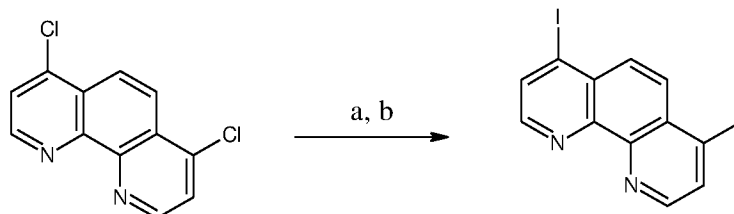


a = $\text{KI} + \text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2$, temp. wrzenia, 8h; b) NaOH , $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$; temp. pokojowa, 0,5h

W reaktorze, w atmosferze argonu, umieszcza się 5,65g (34 mmol) jodku potasu, 30 ml (669 mmol) 57%-owego wodnego roztworu kwasu jodowodorowego oraz 3,75 ml (35 mmol) kwasu fosforowego(I) (H_3PO_2) w postaci 50%-owego wodnego roztworu i dodaje się 3,3g (13,3 mmol) 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość miesza się, a następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie 8 godzin, w atmosferze argonu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury 10°C, a wydzielony, czerwony osad diiodowodorku diiodofenantroliny odsącza się na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad przemywa się na spieku dwa razy 80%-owym wodnym roztworem etanolu (porcjami po 10 ml) przy czym osad zmienia barwę na żółtą. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodorku umieszcza się następnie w kolbie zawierającej 25 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH (tj. 0,21 moli) oraz 25 ml dichlorometanu. Dodaje się jeszcze 0,5 ml 40%-owego wodnego roztworu wodorotlenku tetrabutylamoniowego (0,77 mmoli) i intensywnie miesza powstałą mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Po tym czasie zawiesina diiodowodorku znika całkowicie - po wyłączeniu mieszadła powstają dwie warstwy. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, następnie trzykrotnie przemywa wodą (po 25 ml) i suszy za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 (5g). Z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemywa się na filtrze ze spiekem szklanym - w pierwszym 10 ml 80%-owego wodnego roztworu etanolu a następnie 10 ml eteru naftowego o temperaturze wrzenia poniżej 80°C. Po pierwszym a następnie po drugim przemyciu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem. Finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 10 mmHg, w temperaturze 60-80°C, przez 8 godzin. Otrzymuje się w ten sposób 2,5 grama 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny, o czystości >98%, w postaci białego ciała stałego. Wydajność: 43%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.730 (d, $J = 4.69$ Hz, 2H), 8.304 – 8.168 (m, 2H), 8.066 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3). HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2$ [MH^+] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2770.

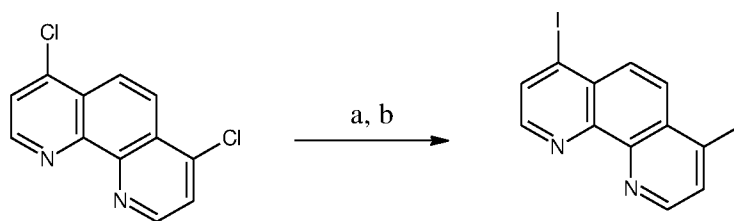
Przykład 4



a = $\text{KI} + \text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2$, temp. wrzenia, 12h; b) NaOH , $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$, temp. pokojowa, 0,5h

W reaktorze, w atmosferze argonu, umieszcza się 5,65g (34 mmol) jodku potasu, 30 ml (669 mmol) 57%-owego wodnego roztworu kwasu jodowodorowego oraz 4,5 ml (41 mmol) kwasu fosforowego(I) (H_3PO_2) w postaci 50%-owego wodnego roztworu i dodaje się 3,3g (13,3 mmol) 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość miesza się, a następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie 12 godzin, w atmosferze argonu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury otoczenia, a wydzielony, czerwony osad diiodowodorku diiodofenantroliny odsącza się na lejku ze spiekem, pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad przemywa się na spieku dwa razy izopropanolem (porcjami po 10 ml) przy czym osad zmienia barwę na żółtą. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodorku umieszcza się następnie w kolbie zawierającej 30 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH (tj. 0,25 moli NaOH) oraz 25 ml dichlorometanu. Dodaje się jeszcze 0,5 g wodorosiarczanu tetrabutylamoniowego (1,48 mmoli) i intensywnie miesza powstałą mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Po tym czasie zawiesina diiodowodorku znika całkowicie - po wyłączeniu mieszadła powstają dwie warstwy. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, następnie trzykrotnie przemywa wodą (po 25 ml) i suszy za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 (5g). Z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemywa się na filtrze ze spiekem szklanym - wpraw 10 ml izopropanolu a następnie 10 ml heptanu. Po pierwszym a następnie po drugim przemyciu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem. Finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 10 mmHg, w temperaturze 60-80°C, przez 8 godzin. Otrzymuje się w ten sposób 2,5 grama 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny, o czystości >98%, w postaci białego ciała stałego. Wydajność: 46%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.730 (d, $J = 4.69$ Hz, 2H), 8.304 – 8.168 (m, 2H), 8.066 (s, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3). HRMS (ESI): m/z obliczono dla $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{I}_2$ [MH^+] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2770.

Przykład 5

a = KI + HI + H₃PO₂, temp. wrzenia, 12h; b) NaOH, [Bu₄N]Cl, temp. pokojowa, 0,5h

W reaktorze, w atmosferze argonu, umieszcza się 5,65g (34 mmol) jodku potasu, 40 ml (669 mmol) 50%-owego wodnego roztworu kwasu jodowodorowego oraz 7,5 ml (69,3 mmol) 50%-owego wodnego roztworu kwasu fosforowego(I) (H₃PO₂) i dodaje się 3,3g (13,3 mmol) 4,7-dichloro-1,10-fenantroliny. Całość miesza się, a następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, w czasie 12 godzin, w atmosferze argonu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury otoczenia, a wydzielony, czerwony osad diiodowodorku diiodofenantroliny odsącza się na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad przemywa się na spieku dwa razy metanolem (porcjami po 30 ml) przy czym osad zmienia barwę na żółtą. Całość otrzymanego w ten sposób diiodowodorku umieszcza się następnie w kolbie zawierającej 30 ml 50%-owego wodnego roztworu NaOH (tj. 0,25 moli) oraz 25 ml dichlorometanu. Dodaje się jeszcze 1 g chlorku tetrabutylamoniowego (3,6 mmoli) i intensywnie miesza powstałą mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Po tym czasie zawiesina diiodowodorku znika całkowicie - po wyłączeniu mieszadła powstają dwie warstwy. Warstwę organiczną oddziela się w rozdzielaczu, następnie trzykrotnie przemywa wodą (po 25 ml) i suszy za pomocą bezwodnego Na₂SO₄ (5g). Z wysuszonego roztworu odparowuje się lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Pozostałość przemywa się na filtrze ze spiekim szklanym - w pierw 10 ml metanolu a następnie 10 ml heptanu. Po pierwszym a następnie po drugim przemyciu odsącza się osad pod zmniejszonym ciśnieniem. Finalnie usuwa się pozostałości lotnych frakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, nie wyższym niż 10 mmHg, w temperaturze 60-80°C, przez 8 godzin. Otrzymuje się w ten sposób 2,5 grama 4,7-dijodo-1,10-fenantroliny, o czystości > 98%, w postaci białego ciała stałego. Wydajność: 50%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.730 (d, J = 4.69 Hz, 2H), 8.304 – 8.168 (m, 2H), 8.066 (s, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃). HRMS (ESI): m/z obliczono dla C₁₂H₆N₂I₂ [MH⁺] 913.2796; wyznaczono eksperymentalnie 913.2770.

Związki według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w syntezie pochodnych 1,10-fenantroliny funkcjonalizowanych w pozycjach 4 i 7 i otrzymywanych w reakcjach sprzęgania, na przykład Sonogashiry. Dijodopochodne (i jodopochodne) są zawsze bardziej reaktywne niż znane ze stanu techniki pochodne dibromo czy też dichloro. Funkcjonalizacja fenantroliny w różnych pozycjach, w tym w pozycjach 4 i 7 ma fundamentalne znaczenie bowiem ligandy fenantrolinowe mają ogromne znaczenie w chemii i katalizie.